

明 細 書

非水電解質二次電池

技術分野

本発明は、珪素含有材料を含む負極を備えた非水電解液二次電池に関する。

背景技術

近年、携帯電話、PDAおよびデジタルカメラ等の電源として、小形で軽量の非水電解液二次電池が広く用いられており、今後もエネルギー密度の向上が期待されている。現在、実用化されている非水電解液二次電池の負極活物質には炭素材料が、正極活物質にはリチウム遷移金属酸化物が主に用いられている。

しかし、炭素材料を使用した負極の利用率はその理論容量近くにまで至っていることから、正極および負極に用いる活物質の重量をそれぞれ同じにしたままで、今後の電池の放電容量を10%以上向上させることは、困難な状況になってきている。

このため、炭素材料に置き代わる大きな放電容量を有する材料として、単結晶珪素を用いる技術が日本の特許公開公報である特開平05-74463号に、非晶質珪素を用いる技術が日本の特許公開公報である特開平07-29602号に、珪素粒子を用いる技術が日本の特許公開公報である特開2000-12014号に、珪素原子を含む化合物を用いる技術が日本の特許公開公報である特開2000-3727号に、それぞれ開示され、研究が盛んにおこなわれている。

発明の開示

珪素などの材料を負極活物質に用いた場合、電池の高容量化および高エネルギー密度化は可能となるが、無機化学全書 X I I - 2、珪素（岩崎岩次、丸善、1986年7月発行）の236ページに記載されているように、珪素はフッ化水素と反応して水素を発生する（ $\text{Si} + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2$ ）。そのため、珪素を負極活物質に用いた非水電解液二次電池では、高温放置時においてガス発生がおこり、電池が膨れるといった問題があった。

そこで本発明は、上記課題を解決するもので、珪素などの材料を負極活物質として用いた非水電解液二次電池において、高温放置時の電池の膨れを抑制することを目的とするものである。

本発明による第1の発明は、珪素含有材料を含む負極を備えた非水電解液二次電池において、非水電解液がホスファゼン誘導体を含むことを特徴とする。

本発明になる非水電解液二次電池は、珪素含有材料を含む負極を備え、非水電解液がホスファゼン誘導体を含むことを特徴とするものであり、本発明によって、珪素含有材料を含む負極を用いた非水電解液二次電池において、高温放置時の電池の膨れを抑制することができる。

発明を実施するための好ましい形態

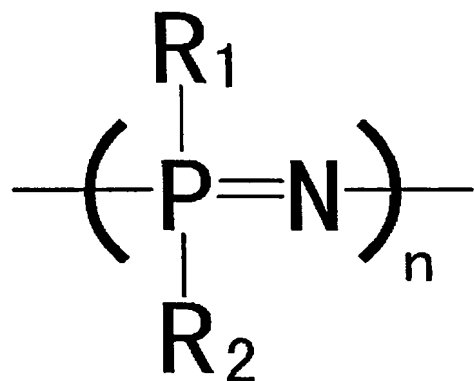
本発明になる非水電解液二次電池は、珪素含有材料を含む負極を備え、非水電解液がホスファゼン誘導体を含むことにより、高温放置時の電池の膨れを抑制するものである。

本発明の負極に含まれる珪素含有材料としては、珪素、珪素の酸化物、珪素の窒化物、珪素の硫化物および珪素合金からなる群から選択される少なくとも1種の材料を使用することができる。

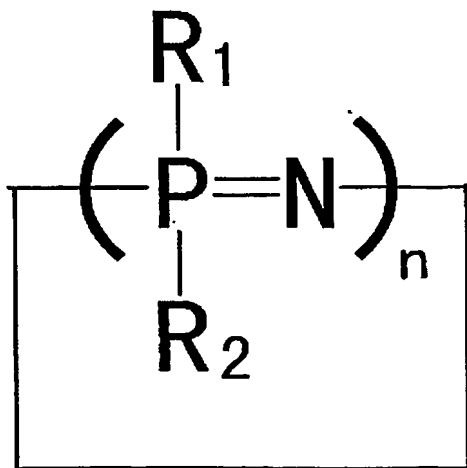
また、本発明の非水電解液に含有されるホスファゼン誘導体としては

、特に制限は無く、つぎの一般式（化学式１）で表される鎖状ホスファゼン誘導体、または一般式（化学式２）で表される環状ホスファゼン誘導体を、単独であるいは混合して使用することができる。

化学式 1



化学式 2



ただし、化学式 1 および化学式 2 において、 R_1 および R_2 は一価の置換基またはハロゲン族元素を表し、 n は 3 ~ 10 の整数を表す。また、 R_1 および R_2 は、すべて同一の種類の置換基でもよく、また、それらのうちのいくつかが異なる種類の置換基でもよい。

非水電解液にホスファゼン誘導体を含むことによって、非水電解液電池の高温放置時における電池の膨れを抑制することができる。その理由は明らかではないが、ホスファゼン誘導体が珪素と反応して安定な皮膜を形成して、非水電解液に存在するハロゲン元素と珪素との反応を抑制していると考えられる。

本発明の非水電解液に含有させる化学式 1 または化学式 2 で表されるホスファゼン誘導体において、置換基 R がハロゲン族元素の場合は、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。中でも特にフッ素が好ましい。

置換基 R が一価の置換基の場合には、水素原子、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。なかでも、アルコキシ基が好ましい。前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらのなかでも、 R としてはメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基が好ましく、更には、メトキシ基またはエトキシ基であることが好ましい。さらに、上記一価の置換基 R 中の水素がフッ素などのハロゲン元素で置換されていることが好ましい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が例示される。前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等

が例示される。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が例示される。

また、非水電解液において、ホスファゼン誘導体と非水電解液との合計質量に対するホスファゼン誘導体の割合は、0.1～60質量%が好ましく、さらには、0.1～30質量%が好ましい。この範囲より少ないものは膨れを抑制する効果が小さく、また、この範囲よりも大きいものは、反応生成物が分解して膨れを抑制する効果が小さくなる。

本発明の負極に含まれる珪素含有材料としては、つぎのような材料が挙げられる。珪素、珪素の酸化物としては、 SiO_x ($0 \leq x < 2$) で表わされる物質。珪素合金としては、珪素にB、N、P、F、Cl、Br、I等の典型非金属元素、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Zn、Ga、Ge等の典型金属元素、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Zr、Ta、Hf、Nb、W等の遷移金属元素を単独または二種以上を含有する物質、珪素の窒化物としては、SiN、 Si_2N_2 、 Si_3N_4 、 Si_2N_3 等、珪素の硫化物としては、一硫化珪素、二硫化珪素等が挙げられる。

また、これらの珪素含有材料は単独でまたは二種以上を混合して使用することができる。なかでも、 SiO_x ($0 \leq x < 2$) で表わされる物質において、Siおよび SiO_x ($1 < x \leq 2$) の両相を含む材料を使用することが好ましく、さらにその物質のCuK α 線を用いたX線回折パターンにおいて、Si(111)面とSi(220)面の回折ピークの半値幅のうち、少なくとも一方が3°未満であることが好ましい。

また、珪素含有材料の構造は、結晶性のものからアモルファスのものまで使用することができるが、なかでも、アモルファスであることが好ましい。

本発明において、珪素含有材料をAとした場合、材料Aに導電性の材

料Bを備えた物質Cや、材料Aと炭素材料Dとの混合物からなる粒子に導電性材料Bを備えた物質Eも使用することができる。

導電性材料Bとしては、Cu、Ni、Ti、Sn、Al、Co、Fe、Zn、Agもしくはこれらの二種以上の合金または炭素材料が挙げられるが、中でも炭素材料を用いることが好ましい。さらに、前記材料Aまたは前記材料Aと炭素材料Dとの混合物からなる粒子の表面の、少なくとも一部が炭素材料によって被覆されていることが好ましい。

炭素材料を被覆する方法としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタン、アセチレンなどを炭素源として気相中で分解し、粒子の表面に化学的に蒸着させるCVD法、ピッチ、タールまたはフルフリルアルコールなどの熱可塑性樹脂と混合した後に焼成する方法、粒子と炭素材料との間に機械的エネルギーを作用させて複合体を形成するメカノケミカル反応を用いた方法などで製造できる。なかでも、均一に炭素材料を被覆できることからCVD法を用いることが好ましい。

また、前記珪素含有材料Aに導電性材料Bを備えた物質Cにおいて、前記導電性材料Bの被覆量が、物質Cの全体の質量に対して1～30質量%であることが好ましい。さらには、10～20質量%であることがより好ましい。この範囲よりも小さいものは、導電性を十分に確保できないため、サイクル特性が劣る。また、この範囲よりも大きいものは、大きな放電容量を得ることができない。

また、物質Cの数平均粒径は0.1～20 μm であることが好ましい。数平均粒径がこの範囲よりも小さいものは、製造が困難で、取り扱いにくくなる。平均粒径がこの範囲よりも大きいものは、負極板の作製が困難になる。なお、粒子の平均粒径は、レーザー回折法によって求められる数平均値である。

前記珪素含有材料Aと炭素材料Dとの混合物からなる粒子に前記導電

性材料 B を備えた物質 E において、前記導電性材料 B の被覆量が、物質 E の全体の質量に対して 1 ～ 30 質量%であることが好ましい。さらには、10 ～ 20 質量%であることがより好ましい。この範囲よりも小さいものは、導電性を十分に確保できないため、サイクル特性が劣る。また、この範囲よりも大きいものは、大きな放電容量を得ることができない。

また、被覆した炭素については、高結晶性の黒鉛から低結晶性炭素まで使用することができる。なかでも、低結晶性黒鉛を使用することが好ましい。

また、前記珪素含有材料 A と炭素材料 D との混合物からなる粒子に前記導電性材料 B を備えた物質 E における炭素材料 D としては、天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維などがあげられる。形状については、球状、繊維状、鱗片状など種々の形状のものを適宜使用できる。なかでも、導電性を十分に確保することから数平均粒径が 1 ～ 15 μm の鱗片状黒鉛を含有することが好ましい。この範囲よりも小さいものは、導電性を十分に確保できず、また、この範囲よりも大きいものは、粒子を形成することが困難になる。

また、前記珪素含有材料 A と前記炭素材料 D との混合物からなる粒子に前記導電性材料 B を備えた物質 E において、前記材料 A の含有量が、物質 E の全体の質量に対して 10 ～ 70 質量%であることが好ましい。さらに好ましくは、10 ～ 30 質量%である。この範囲よりも小さいものは、大きな放電容量を得ることができず、また、この範囲よりも大きいものはサイクル特性が劣る。

また、物質 E の数平均粒径が、1 ～ 30 μm であることが好ましい。平均粒径がこの範囲よりも小さいものは、製造が困難で、取り扱いにくくなる。また、平均粒径がこの範囲よりも大きいものは、負極板の作製が

困難になる。

前記珪素含有材料A、前記物質Cおよび前記物質Eは、単独であるいは炭素材料Fと混合して用いることができる。この場合、前記材料Aと炭素材料Fとの合計量に対する前記材料Aの量の割合、前記物質Cと炭素材料Fとの合計量に対する前記物質Cの量の割合、あるいは前記物質Eと炭素材料Fとの合計量に対する前記物質Eの量の割合が、1～30質量%であることが好ましい。さらには、5～10質量%にすることが好ましい。この範囲よりも小さいものは、大きな放電容量を得ることができず、また、この範囲よりも大きいものは、サイクル劣化が大きくなる。

また、炭素材料Fとしては、天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維などがあげられる。これらの炭素材料は、単独であるいは2種以上を混合して用いてもよい。形状については、球状、繊維状、鱗片状など種々の形状のものを適宜使用できる。球状の炭素材料としては、メソカーボンマイクロビーズなどが挙げられる。繊維状炭素材料としては、メソカーボンファイバーなどが挙げられる。なかでも、導電性を十分に確保できることから、数平均粒径が1～15 μ mの鱗片状黒鉛を使用することが好ましい。この範囲よりも小さいものは、導電性を十分に確保できず、また、この範囲よりも大きいものは、粒子間の密着性が劣る。

また、メソカーボンマイクロビーズやメソカーボンファイバーまたはこれらの炭素材料にホウ素が添加された材料を使用することが好ましい。前記珪素含有材料Aと炭素材料Fとの合計量、前記物質Cと炭素材料Fとの合計量、あるいは前記物質Eと炭素材料Fとの合計量に対するメソカーボンマイクロビーズやメソカーボンファイバーあるいはこれらの炭素材料にホウ素が添加された材料の割合は5～40質量%であること

が好ましい。この範囲よりも小さいものは、導電性を十分に確保できず、また、この範囲よりも大きいものは、ホウ素に起因する不可逆容量が大きくなる。

負極活物質の結着剤として、スチレンーブタジエンゴム（SBR）もしくはカルボキシメチルセルロース（CMC）、またはそれらを混合して用い、さらに、他の結着剤も適宜使用することができる。他の結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシ変成ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体などを用いることができる。

負極活物質および結着剤を混合するときに用いる溶媒または溶液としては、結着剤を溶解または分散できる溶媒または溶液を用いることができる。その溶媒または溶液としては、非水溶媒または水溶液を用いることができる。非水溶媒には、Nーメチルー2ーピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、NーNージメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等をあげることができる。一方、水溶液としては、水または分散剤や増粘剤等を加えた水溶液を用いることができる。後者の水溶液中で、SBR等のラテックスと活物質とを混合し、それらをスラリー化することができる。

負極板の集電体としては、鉄、銅、ステンレス、ニッケルを用いることができる。また、その形状としては、シート、発泡体、焼結多孔体、エキスパンド格子が例示される。さらに、集電体として、前記集電体に

任意の形状で穴を開けたものを用いてもよい。

正極活物質としては、特に制限はなく、種々の材料を適宜使用できる。例えば、二酸化マンガン、五酸化バナジウムのような遷移金属化合物や、硫化鉄、硫化チタンのような遷移金属カルコゲン化合物、さらにはこれらの遷移金属とリチウムの複合酸化物 $Li_x MO_2 - \delta$ （ただし、Mは、Co、NiまたはMnを表し、 $0.4 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.5$ である複合酸化物）、またはこれらの複合酸化物にAl、Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Ti、Znから選ばれる少なくとも一種の元素、または、P、Bなどの非金属元素を含有した化合物を使用することができる。さらに、リチウムとニッケルの複合酸化物、すなわち $Li_x Ni_p M^1_q M^2_r O_2 - \delta$ で表される正極活物質（ただし、 M^1 、 M^2 はAl、Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Ti、Znから選ばれる少なくとも一種の元素、または、P、Bなどの非金属元素でもよい。さらに $0.4 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq p + q + r \leq 1.2$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.5$ である）などを用いることができる。なかでも、リチウム・コバルト複合酸化物や、リチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物が好ましい。

正極に用いられる結着剤としては、特に制限は無く、公知の結着剤を適宜使用できるが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、エチレンープロピレンージエン三元共重合体、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース、またはこれらの誘導体を、単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

非水電解液に使用する有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレ

ンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1, 3-ジオキソラン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の非水溶媒を、単独でまたは2種以上を混合した溶媒を使用することができる。

また、非水電解液中にビニレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどのカーボネート系、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼンなどのベンゼン系、プロパンスルホンなどの硫黄系の化合物を単独または2種以上を混合して含有しても使用できる。

なお、本発明においては、有機溶媒に溶解する塩としてはリチウム塩を使用することが好ましい。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiCF}(\text{CF}_3)_5$ 、 $\text{LiCF}_2(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiCF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiCF}_5(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$ などの塩もしくはこれらの混合物でもよい。なかでも、リチウム塩としては、 LiPF_6 を用いるのが好ましい。さらに、これらのリチウム塩濃度は、0.5～2.0 mol/lとするのが好ましい。

本発明においては、非水電解液中にフッ素を含む化合物が含まれる場合にとくに著しい効果が得られる。さらに、本発明においては、非水電解液中に溶解される塩として、 LiPF_6 が用いられる場合にとくに著しい効果がえられる。

また、本発明に係る非水電解液電池の隔離体としては、織布、不織布、合成樹脂微多孔膜等を用いることができ、特に、合成樹脂微多孔膜が好適である。その材質としては、ナイロン、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、およびポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィンが例示される。なかでもポリエチレン、ポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜などのポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗等の面で好適である。

また、電池の形状は特に限定されるものではなく、本発明は、角形、楕円形、コイン形、ボタン形、シート形、円筒型、長円筒型電池等の様々な形状の非水電解液電池に適用可能である。

実施例

以下に、高温放置時における非水電解液電池の膨れを抑制する本発明の非水電解液電池を実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。しかしながら、本発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。

[実施例 1～8 および比較例 1]

[実施例 1]

負極に含む珪素含有材料には、 Si および SiO_x ($1 < x \leq 2$) の両相を含む SiO 粉末（これを a_1 とする）を使用した。

a_1 粉末 5 質量%と、炭素材料 D としてメソカーボンマイクロビーズ 40 質量%と天然黒鉛 35 質量%と人造黒鉛 20 質量%の混合材を負極活物質として用いた。この混合系負極活物質 97 質量%とスチレンーブタジエンゴム (SBR) 2 質量%とカルボキシメチルセルロース (CMC) 1 質量%とを、水中で分散させて負極合剤ペーストを作製した。この負極合剤ペーストを、厚さ $15 \mu\text{m}$ の銅箔上に、電池内に収納する負

極活物質量が 2 g となるように塗布し、つぎに、150℃で乾燥することにより、水を蒸発させた。この作業を銅箔の両面に対しておこない、さらに、両面をロールプレスで圧縮成型した。このようにして、両面に負極合剤層を備えた負極板を製作した。

つぎに、コバルト酸リチウム 90 質量%と、アセチレンブラック 5 質量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF) 5 質量%とを NMP 中で分散させることによりペーストを作製した。このペーストを厚さ 20 μ m のアルミニウム箔上に、電池内に収納する正極活物質量が 5.3 g となるように塗布し、つぎに、150℃で乾燥することにより、NMP を蒸発させた。以上の操作をアルミニウム箔の両面におこない、さらに、両面をロールプレスで圧縮成型した。このようにして、両面に正極合剤層を備えた正極板を製作した。

このようにして準備した正極板および負極板を、厚さ 20 μ m、多孔度 40% の連通多孔体であるポリエチレンセパレータを間に挟んで重ねて巻き、高さ 48 mm、幅 30 mm、厚さ 5.2 mm の容器中に挿入して、角形電池を組み立てた。最後に、この電池の内部に非水電解液を注入することによって、実施例 1 の電池を得た。

つぎに、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)との体積比 3 : 7 の混合溶媒に 1 mol/l の LiPF₆ を溶解した電解液を作製した。そして、この電解液 99.9 質量%と、化学式 2 において $n = 3$ であり、かつ R のうちの 1 つがトリフルオロエトキシ基であり、5 つがフッ素であるような環状ホスファゼン誘導体(これを K1 とする) 0.1 質量%とを混合した非水電解液を用いた。電解液の合計質量に対する K1 の比率は 0.1 質量%である。

[実施例 2]

電解液の合計質量に対する K1 の比率を 1 質量%とした以外は実施例

1と同様にして電池を作製し、これを実施例2とした。

〔実施例3〕

電解液の合計質量に対するK1の比率を10質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例3とした。

〔実施例4〕

電解液の合計質量に対するK1の比率を20質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例4とした。

〔実施例5〕

電解液の合計質量に対するK1の比率を30質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例5とした。

〔実施例6〕

電解液の合計質量に対するK1の比率を40質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例6とした。

〔実施例7〕

電解液の合計質量に対するK1の比率を60質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例7とした。

〔実施例8〕

電解液の合計質量に対するK1の比率を80質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例8とした。

〔比較例1〕

非水電解液として、エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）との体積比3：7の混合溶媒に1mol/lのLiPF₆を溶解したものを非水電解液として用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを比較例1とした。

実施例1～8および比較例1の電池について、つぎの条件で充放電特性を測定した。各電池を25℃において、650mAの定電流で4.2

Vまで充電し、続いて4.2Vの定電圧で2時間充電した。その後、80℃の恒温槽内に5日間保存した。5日後、恒温槽から取り出し、25℃まで自然冷却した後に電池厚みを測定した。電池の内容および80℃で5日間保存後の電池厚みを表1に示す。なお、表1に示したすべての電池において、珪素含有材料はa1、負極活物質に含まれる珪素含有材料の混合比率は5質量%、ホスファゼンとしてはK1を用いた。

表 1

	電解液中のホスファゼン誘導体 K1の含有量、質量%	80℃、5日後の 電池厚み、mm
実施例 1	0.1	6.9
実施例 2	1	6.6
実施例 3	10	6.4
実施例 4	20	6.4
実施例 5	30	6.5
実施例 6	40	6.9
実施例 7	60	7.5
実施例 8	80	7.8
比較例 1	0	8.2

表1に示した実施例1～8および比較例1の比較において、非水電解液にホスファゼン誘導体をまったく含まない比較例1の場合には、高温放置時における電池の膨れが非常に大きかった。これに対して、非水電解液に環状ホスファゼン誘導体K1を含有した実施例1～8の場合には、環状ホスファゼン誘導体K1の含有量に関わらず電池の膨れは小さくなった。その原因として、環状ホスファゼン誘導体K1が非水電解液とSiOとの反応を抑制していることが考えられる。

また、実施例1～8において、非水電解液に含まれる環状ホスファゼン誘導体K1の量が、非水電解液全体の質量に対して0.1～60質量%の場合において高温放置時の電池の膨れが小さくなり、さらに0.1～30質量%の場合に膨れがより小さくなった。

したがって、SiOを含む負極を用い、かつ非水電解液に環状ホスフ

アゼン誘導体 K 1 を含んだ非水電解液電池において、高温放置時における電池の膨れを抑制するには、非水電解液全体の質量に対する環状ホスファゼン誘導体 K 1 の量は 0.1 ~ 60 質量% が好ましく、さらには 0.1 ~ 30 質量% が好ましい。

< 実施例 9 ~ 16 >

[実施例 9]

非水電解液として、エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) との体積比 3 : 7 の混合溶媒に 1 mol / l の LiPF₆ を溶解したものを 99.9 質量% と、化学式 2 において n = 3 であり、かつ R のうちの 2 つがトリフルオロエトキシ基であり、4 つがフッ素であるような環状ホスファゼン誘導体 K 2 を 0.1 質量% とを混合した非水電解液を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、これを実施例 9 とした。電解液の合計質量に対する K 2 の比率は 0.1 質量% とした。

[実施例 10]

電解液の合計質量に対する K 2 の比率を 1 質量% とした以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 10 とした。

[実施例 11]

電解液の合計質量に対する K 2 の比率を 10 質量% とした以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 11 とした。

[実施例 12]

電解液の合計質量に対する K 2 の比率を 20 質量% とした以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 12 とした。

[実施例 13]

電解液の合計質量に対する K 2 の比率を 30 質量% とした以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 13 とした。

〔実施例 1 4〕

電解液の合計質量に対する K 2 の比率を 4 0 質量%とした以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 1 4 とした。

〔実施例 1 5〕

電解液の合計質量に対する K 2 の比率を 6 0 質量%とした以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 1 5 とした。

〔実施例 1 6〕

電解液の合計質量に対する K 2 の比率を 8 0 質量%とした以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 1 6 とした。

実施例 9 ～ 1 6 の電池について、実施例 1 とおなじ条件で、充放電特性と 8 0 ℃で 5 日間保存後の電池厚みを測定した。電池の内容容および 8 0 ℃で 5 日間保存後の電池厚みを表 2 に示す。なお、表 2 に示したすべての電池において、珪素含有材料は a 1、負極活物質に含まれる珪素含有材料の混合比率は 5 質量%、ホスファゼン誘導体としては K 2 を用いた。なお、表 2 には、比較のため、比較例 1 のデータも示した。

表 2

	電解液中のホスファゼン誘導体 K 2 の含有量、質量%	8 0 ℃、5 日後の 電池厚み、m m
実施例 9	0 . 1	6 . 9
実施例 1 0	1	6 . 7
実施例 1 1	1 0	6 . 6
実施例 1 2	2 0	6 . 4
実施例 1 3	3 0	6 . 4
実施例 1 4	4 0	6 . 8
実施例 1 5	6 0	7 . 3
実施例 1 6	8 0	7 . 7
比較例 1	0	8 . 2

表 2 の、実施例 9 ～ 1 6 および比較例 1 においても、非水電解液にホスファゼン誘導体をまったく含まない比較例 1 に比べて、環状ホスファゼン誘導体 K 2 の含有量に関わらず電池の膨れが小さくなった。非水電

解液に環状ホスファゼン誘導体K 2を含有することによって、高温放置時における電池の膨れが抑制できることがわかる。

さらに、環状ホスファゼン誘導体K 2の含有量が、非水電解液と環状ホスファゼン誘導体K 2とをあわせた全体の質量に対して0.1～60質量%の場合において高温放置時の電池の膨れが小さくなり、さらに0.1～30質量%の場合において電池の膨れが小さくなった。

このことから、SiOを含む負極を用い、かつ非水電解液に環状ホスファゼン誘導体K 2を含んだ非水電解液電池において、高温放置時における電池の膨れを抑制するには、非水電解液と環状ホスファゼン誘導体K 2とをあわせた全体の質量に対する前記環状ホスファゼン誘導体K 2の量は0.1～60質量%が好ましく、さらには0.1～30質量%が好ましい。

<実施例17～24>

[実施例17]

環状ホスファゼン誘導体として、化学式2において、 $n = 3$ であり、かつRのうちの1つがトリフルオロメトキシ基であり、5つがフッ素であるような環状ホスファゼン誘導体K 3を用いた以外は実施例2と同様にして電池を作製し、これを実施例17とした。

[実施例18]

環状ホスファゼン誘導体として、化学式2において、 $n = 3$ であり、かつRのうちの2つがトリフルオロメトキシ基であり、4つがフッ素であるような環状ホスファゼン誘導体K 4を用いた以外は実施例2と同様にして電池を作製し、これを実施例18とした。

[実施例19]

環状ホスファゼン誘導体として、化学式2において、 $n = 3$ であり、かつRのうちの1つがトリフルオロエトキシ基であり、かつRのうちの

1 つがトリフルオロメトキシ基であり、4 つがフッ素であるような環状ホスファゼン誘導体 K 5 を用いた以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 19 とした。

〔実施例 20〕

環状ホスファゼン誘導体として、化学式 2 において、 $n = 3$ であり、かつ R のすべてがフッ素であるような環状ホスファゼン誘導体 K 6 を用いた以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 20 とした。

〔実施例 21〕

環状ホスファゼン誘導体として、化学式 2 において、 $n = 3$ であり、かつ R のすべてが塩素であるような環状ホスファゼン誘導体 K 7 を用いた以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 20 とした。

〔実施例 22〕

環状ホスファゼン誘導体として、化学式 2 において、 $n = 3$ であり、かつ R のすべてがトリフルオロエトキシ基であるような環状ホスファゼン誘導体 K 8 を用いた以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 22 とした。

〔実施例 23〕

環状ホスファゼン誘導体として、化学式 2 において、 $n = 4$ であり、かつ R のすべてがトリフルオロエトキシ基であるような環状ホスファゼン誘導体 K 9 を用いた以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 23 とした。

〔実施例 24〕

鎖状ホスファゼン誘導体として、化学式 1 において、 $n = 3$ であり、かつ R のうちの 1 つがトリフルオロエトキシ基であり、5 つがフッ素で

あるような鎖状ホスファゼン誘導体 K 1 0 を用いた以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 2 4 とした。

実施例 1 7 ～ 2 4 の電池について、実施例 2 とおなじ条件で、充放電特性と 8 0 °C で 5 日間保存後の電池厚みを測定した。電池の内容容および 8 0 °C で 5 日間保存後の電池厚みを表 3 に示す。なお、表 3 に示したすべての電池において、珪素含有材料は a 1、負極活物質に含まれる珪素含有材料の混合比率は 5 質量%、電解液の合計質量に対するホスファゼン誘導体の比率は 1 質量%とした。なお、表 3 には比較のため、実施例 2 および実施例 1 0 のデータも示した。

表 3

	ホスファゼン誘導体の種類	8 0 °C、5 日後の電池厚み、mm
実施例 2	K 1	6 . 6
実施例 1 0	K 2	6 . 7
実施例 1 7	K 3	6 . 7
実施例 1 8	K 4	6 . 6
実施例 1 9	K 5	6 . 6
実施例 2 0	K 6	6 . 8
実施例 2 1	K 7	6 . 8
実施例 2 2	K 8	6 . 6
実施例 2 3	K 9	6 . 5
実施例 2 4	K 1 0	6 . 5

表 3 の実施例 2、1 0 および 1 7 ～ 2 4 において、種々のホスファゼン誘導体を非水電解液に含有した場合においても、高温放置時における電池の膨れを抑制することができた。また、ホスファゼン誘導体の種類による電池の膨れの差は認められなかった。このことから、非水電解液に含有されるホスファゼン誘導体は、その構造に関係なく、負極に S i O を含んだ電池の高温放置時における電池の膨れを抑制できることがわかった。

< 実施例 2 5 ～ 3 2 および比較例 2 >

〔実施例 25〕

実施例 1 で用いたのと同じ SiO 粉末 a 1 を用いて、アルゴン雰囲気中、ベンゼンガスを 1000℃で熱分解する方法（CVD）により a 1 の表面を炭素で被覆した生成物 a 2 を、珪素含有材料として用いた。炭素の担持量は、a 1 と炭素の全質量に対して 20 質量%であった。炭素を担持させた後の数平均粒径は 1 μm であった。この生成物 a 2 を 5 質量%と、炭素材料 D としてメソカーボンマイクロビーズ 40 質量%と天然黒鉛 35 質量%と人造黒鉛 20 質量%の混合系負極活物質を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、これを実施例 25 とした。実施例 25 においては、電解液の合計質量に対する環状ホスファゼン誘導体 K 1 の比率を 0.1 質量%とした。

〔実施例 26〕

電解液の合計質量に対する K 1 の比率を 1 質量%とした以外は実施例 25 と同様にして電池を作製し、これを実施例 26 とした。

〔実施例 27〕

電解液の合計質量に対する K 1 の比率を 10 質量%とした以外は実施例 25 と同様にして電池を作製し、これを実施例 27 とした。

〔実施例 28〕

電解液の合計質量に対する K 1 の比率を 20 質量%とした以外は実施例 25 と同様にして電池を作製し、これを実施例 28 とした。

〔実施例 29〕

電解液の合計質量に対する K 1 の比率を 30 質量%とした以外は実施例 25 と同様にして電池を作製し、これを実施例 29 とした。

〔実施例 30〕

電解液の合計質量に対する K 1 の比率を 40 質量%とした以外は実施例 25 と同様にして電池を作製し、これを実施例 30 とした。

〔実施例 3 1〕

電解液の合計質量に対する K 1 の比率を 6 0 質量%とした以外は実施例 2 5 と同様にして電池を作製し、これを実施例 3 1 とした。

〔実施例 3 2〕

電解液の合計質量に対する K 1 の比率を 8 0 質量%とした以外は実施例 2 5 と同様にして電池を作製し、これを実施例 3 2 とした。

〔比較例 2〕

電解液に K 1 を添加しなかった以外は実施例 2 5 と同様にして電池を作製し、これを比較例 2 とした。

実施例 2 5 ～ 3 2 及び比較例 2 の電池について、実施例 1 とおなじ条件で、充放電特性と 8 0 ℃で 5 日間保存後の電池厚みを測定した。電池の内容容および 8 0 ℃で 5 日間保存後の電池厚みを表 4 に示す。なお、表 4 に示したすべての電池において、珪素含有材料は a 2、負極活物質に含まれる珪素含有材料の混合比率は 5 質量%、ホスファゼン誘導体としては K 1 を用いた。

表 4

	電解液中のホスファゼン誘導体 K 1 の含有量、質量%	8 0 ℃、5 日後の 電池厚み、m m
実施例 2 5	0 . 1	6 . 6
実施例 2 6	1	6 . 2
実施例 2 7	1 0	6 . 1
実施例 2 8	2 0	6 . 2
実施例 2 9	3 0	6 . 2
実施例 3 0	4 0	6 . 6
実施例 3 1	6 0	6 . 9
実施例 3 2	8 0	7 . 3
比較例 2	0	8 . 1

表 4 の、実施例 2 5 ～ 3 2 および比較例 2 において、a 1 の表面に炭素を担持させた生成物 a 2 を負極活物質に含み、かつ非水電解液にホスファゼン誘導体をまったく含まない比較例 2 の場合では、高温放置時に

おける電池の膨れが非常に大きいものであった。これに対して、非水電解液にホスファゼン誘導体K 1を含有した実施例25～32の場合では、ホスファゼン誘導体K 1の含有量に関わらず電池の膨れが小さくなった。これは、ホスファゼン誘導体K 1が、非水電解液とSiO₂との反応を抑制していることが考えられる。

また、実施例25～32において、非水電解液に含まれるホスファゼン誘導体K 1の量が、非水電解液とホスファゼン誘導体とをあわせた全体の質量に対して0.1～60質量%の場合において高温放置時の電池の膨れが小さくなり、さらに0.1～30質量%の場合に膨れが小さくなった。これは、負極にa 1を含んだ実施例1～8の場合と同様の傾向であった。

このことから、SiO₂粉末a 1をアルゴン雰囲気中、ベンゼンガスを1000℃で熱分解する方法(CVD)によって、a 1の表面に炭素を担持させた生成物a 2を負極活物質に含む負極を用い、かつ非水電解液にホスファゼン誘導体を含んだ非水電解液電池において、高温放置時における電池の膨れを抑制するには、非水電解液とホスファゼン誘導体とをあわせた全体の質量に対する前記ホスファゼン誘導体の量は0.1～60質量%が好ましく、さらには0.1～30質量%が好ましい。

<実施例33～36および比較例3～6>

[実施例33]

実施例3で用いたSiO₂粉末a 1を10質量%と、炭素材料Dとしてメソカーボンマイクロビーズ40質量%と天然黒鉛30質量%と人造黒鉛20質量%の混合系負極活物質を用いた以外は実施例3と同様にして電池を作製し、これを実施例33とした。

[比較例3]

環状ホスファゼン誘導体K 1を含まない電解液を用いた以外は実施例

33と同様にして電池を作製し、これを比較例3とした。

〔実施例34〕

実施例3で用いたSiO粉末a1を15質量%と、炭素材料Dとしてメソカーボンマイクロビーズ40質量%と天然黒鉛25質量%と人造黒鉛20質量%の混合系負極活物質を用いた以外は実施例3と同様にして電池を作製し、これを実施例34とした。

〔比較例4〕

環状ホスファゼン誘導体K1を含まない電解液を用いた以外は実施例34と同様にして電池を作製し、これを比較例4とした。

〔実施例35〕

実施例27で用いた生成物a2を10質量%と、炭素材料Dとしてメソカーボンマイクロビーズ40質量%と天然黒鉛30質量%と人造黒鉛20質量%の混合系負極活物質を用いた以外は実施例27と同様にして電池を作製し、これを実施例35とした。

〔比較例5〕

環状ホスファゼン誘導体K1を含まない電解液を用いた以外は実施例35と同様にして電池を作製し、これを比較例5とした。

〔実施例36〕

実施例27で用いた生成物a2を15質量%と、炭素材料Dとしてメソカーボンマイクロビーズ40質量%と天然黒鉛25質量%と人造黒鉛20質量%の混合系負極活物質を用いた以外は実施例27と同様にして電池を作製し、これを実施例36とした。

〔比較例6〕

環状ホスファゼン誘導体K1を含まない電解液を用いた以外は実施例36と同様にして電池を作製し、これを比較例6とした。

実施例33～36および比較例3～6の電池について、実施例1とお

なじ条件で、充放電特性と 80℃で 5 日間保存後の電池厚みを測定した。電池の内容容および 80℃で 5 日間保存後の電池厚みを表 5 に示す。なお、表 5 に示したすべての電池において、ホスファゼン誘導体として K 1 を用いて、電解液の合計質量に対する K 1 の比率を 10 質量%とした。なお、表 5 には比較のため、実施例 3、実施例 27、比較例 1 および比較例 2 のデータも示した。

表 5

	珪素含有材料の種類	負極活物質に含まれる珪素含有材料の混合比率、質量%	電解液中のホスファゼン誘導体 K 1 の含有量質量%	80℃、5 日後の電池厚み mm
実施例 3	a 1	5	10	6.4
実施例 33	a 1	10	10	6.8
実施例 34	a 1	15	10	7.3
実施例 27	a 2	5	10	6.1
実施例 35	a 2	10	10	6.2
実施例 36	a 2	15	10	6.5
比較例 1	a 1	5	0	8.2
比較例 3	a 1	10	0	8.5
比較例 4	a 1	15	0	8.7
比較例 2	a 2	5	0	8.1
比較例 5	a 2	10	0	8.4
比較例 6	a 2	15	0	8.5

表 5 から、SiO 粉末 a 1 と炭素材料 D との混合系負極活物質を用いた場合において、SiO 粉末 a 1 と炭素材料 D との混合比率を変更した実施例 3、33 および 34 と、比較例 1、3 および 4 とを比較すると、SiO 粉末 a 1 の混合比率を増加した場合においても、非水電解液にホスファゼン誘導体を含有することによって、高温放置時における電池の膨れを抑制することができることがわかった。また、生成物 a 2 と炭素材料 D との混合系負極活物質を用いた場合において、生成物 a 2 と炭素材料 D との混合比率を変更した実施例 27、35 および 36 と、比較例 2、5 および 6 とを比較すると、生成物 a 1 の混合比率を増加した場合においても、非水電解液にホスファゼン誘導体を含有することによって

、高温放置時における電池の膨れを抑制することができることがわかった。

また、珪素含有材料としてS i O粉末a 1を用いた実施例3、33および34と、S i O粉末a 1の表面を炭素で被覆した生成物a 2を用いた実施例27、35および36とを比較すると、生成物a 2を用いた場合において高温放置時における電池の膨れを著しく抑制することができることがわかった。また、非水電解液にホスファゼン誘導体を含有した場合においてとくに高温放置時における電池の膨れ抑制効果が得られることがわかった。その理由は明らかではないが、炭素を担持することによって生成物の比表面積が増大し、複合粒子とホスファゼン誘導体との反応面積が増大したためであると考えられる。

上記のような、珪素含有材料を炭素で被覆した場合に、炭素で被覆しない場合よりも著しい電池の膨れ抑制の効果が得られることは、ホスファゼン誘導体としてK 1をもちいた場合のみでなく、K 2、K 3、K 4、K 5、K 6、K 7、K 8、K 9、およびK 10のいずれをもちいた場合においても同様であった。このように、実験をおこなったすべてのホスファゼン誘導体で同様の効果が得られたことから、化学式1や化学式2で表される他のホスファゼン誘導体でも、当然に同様の効果が得られることが理解される。

さらに、上記のような、珪素含有材料を炭素で被覆した場合に、炭素で被覆しない場合よりも著しい電池の膨れ抑制の効果が得られることは、珪素含有材料を炭素被覆する手段としてC V Dをもちいた場合のみでなく、メカノケミカル反応を用いた方法、および熱可塑性樹脂と珪素含有材料とを混合したものを焼成する方法のいずれにおいても同様であった。

さらに、上記のような、珪素含有材料を炭素で被覆した場合に、炭

素で被覆しない場合よりも著しい電池の膨れ抑制の効果が得られることは、珪素含有材料として SiO をもちいた場合のみでなく、 Si 、 Si_3N_4 、 SiS_2 、および ZnSi_2 をもちいた場合のいずれにおいても同様であった。このように、実験をおこなったすべての珪素含有材料で同様の効果が得られたことから、これら以外の珪素含有材料でも、当然に同様の効果が得られることが理解される。

さらに、上記のような、珪素含有材料を炭素で被覆した場合に、炭素で被覆しない場合よりも著しい電池の膨れ抑制の効果が得られることは、電解液中におけるフォスファゼン誘導体の含有量が10質量%の場合のみでなく、0.1質量%および30質量%の場合においても同様であった。

<実施例37～43>

[実施例37]

SiO 粒子a1と平均粒径 $10\mu\text{m}$ の鱗片状黒鉛とを50:50の質量比で混合し、ボールミル機を使って複合粒子とした後、アルゴン雰囲気中、ベンゼンガスを 1000°C で熱分解する方法(CVD)によって、複合粒子の表面に炭素を担持させた生成物a3を珪素含有材料として用いた。炭素の担持量は複合粒子と炭素の全質量に対して20質量%であった。炭素を担持させた後の数平均粒径は $20\mu\text{m}$ であった。この生成物a3を5質量%と、炭素材料Dとしてメソカーボンマイクロビーズ40質量%と天然黒鉛35質量%と人造黒鉛20質量%の混合系負極活物質として用いた以外は実施例2と同様にして電池を作製し、これを実施例37とした。

[実施例38]

珪素含有材料として Si 粒子a4を用いた以外は実施例2と同様にして電池を作製し、これを実施例38とした。

〔実施例 39〕

実施例 38 と同じ Si 粉末 a 4 を、アルゴン雰囲気中、ベンゼンガスを 1000℃で熱分解させる方法（CVD）により Si 粒子 a 4 の表面に炭素を担持させた生成物 a 5 を珪素含有材料として用いた。炭素の担持量は、a 4 と炭素の全質量に対して 20 質量%であった。炭素を担持させた後の数平均粒径は 1 μm であった。この生成物 a 5 を 5 質量%と、炭素材料 D としてメソカーボンマイクロビーズ 40 質量%と天然黒鉛 35 質量%と人造黒鉛 20 質量%の混合系負極活物質として用いた以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 39 とした。

〔実施例 40〕

Si 粒子 a 4 と平均粒径 10 μm の鱗片状黒鉛とを 50 : 50 の質量比で混合し、ボールミル機を使って複合粒子とした後、アルゴン雰囲気中、ベンゼンガスを 1000℃で熱分解する方法（CVD）によって、複合粒子の表面に炭素を担持させた生成物 a 6 を珪素含有材料として用いた。炭素の担持量は複合粒子と炭素の全質量に対して 20 質量%であった。炭素を担持させた後の数平均粒径は 20 μm であった。この生成物 a 6 を 5 質量%と、炭素材料 D としてメソカーボンマイクロビーズ 40 質量%と天然黒鉛 35 質量%と人造黒鉛 20 質量%の混合系負極活物質として用いた以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 40 とした。

実施例 37 ～ 40 の電池について、実施例 1 とおなじ条件で、充放電特性と 80℃で 5 日間保存後の電池厚みを測定した。電池の内容および 80℃で 5 日間保存後の電池厚みを表 6 に示す。なお、表 6 に示したすべての電池において、負極活物質に含まれる珪素含有材料の混合比率は 5 質量%、ホスファゼン誘導体としては K 1、電解液の合計質量に対する K 1 の比率は 10 質量%とした。

表 6

	珪素含有材料 A の種類	8 0℃、5 日後の電池厚 み m m
実施例 2	a 1	6 . 6
実施例 2 6	a 2	6 . 2
実施例 3 7	a 3	6 . 1
実施例 3 8	a 4	6 . 7
実施例 3 9	a 5	6 . 4
実施例 4 0	a 6	6 . 3

表 6 から、実施例 2、2 6 および 3 7～4 0 において、珪素含有材料にいずれの材料を用いた場合においても、ホスファゼン誘導体を非水電解液に含有することによって、高温放置時における電池の膨れ抑制効果が得られた。その理由は明らかではないが、ホスファゼン誘導体が珪素と反応して安定な皮膜を形成して、非水電解液に存在するハロゲン元素と珪素との反応を抑制していると考えられる。上記実施例に記載の各電池から負極を取り出し、負極表面に形成された皮膜の成分の分析をおこなったところ、N 元素および P 元素が検出された。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2003 年 10 月 7 日出願の日本特許出願（特願 2003-348134）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

本発明になる非水電解液二次電池は、珪素含有材料を含む負極を備え、非水電解液がホスファゼン誘導体を含むことを特徴とするものであり、本発明によって、珪素含有材料を含む負極を用いた非水電解液二次電池において、高温放置時の電池の膨れを抑制することができる。

請 求 の 範 囲

1. 珪素含有材料を含む負極を備えた非水電解質二次電池において、前記電池が非水電解液を備え、前記非水電解液がホスファゼン誘導体を含むことを特徴とする。

2. 請求項1に記載の非水電解質二次電池において、前記珪素含有材料が炭素で被覆されている。

3. 請求項1に記載の非水電解質二次電池において、前記非水電解液中に対する前記ホスファゼン誘導体の濃度が0.1～30質量%である。

4. 請求項1に記載の非水電解質二次電池において、前記珪素含有材料が珪素、または珪素酸化物である。

5. 請求項2に記載の非水電解質二次電池において、前記珪素含有材料が、

CVD法、

メカノケミカル反応を用いた方法、

熱可塑性樹脂と珪素含有材料とを混合したものを焼成する方法、のうち少なくとも一つの方法によって炭素で被覆されたものである。

6. 請求項2に記載の非水電解質二次電池において、前記負極が備える負極活物質に対する前記珪素含有材料の混合比率が5～15質量%である。

7. 請求項2に記載の非水電解質二次電池において、前記珪素含有材料が炭素で被覆されたものと、炭素材料とが混合されたものが負極に含まれる。

8. 請求項2に記載の非水電解質二次電池において、前記非水電解液中に対する前記ホスファゼン誘導体の濃度が0.1～30質量%であ

る。

9. 請求項2に記載の非水電解質二次電池において、前記珪素含有材料が珪素、または珪素酸化物である。

10. 請求項1に記載の非水電解質二次電池において、前記非水電解液がフッ素を含む化合物を含む。

11. 請求項2に記載の非水電解質二次電池において、前記非水電解液がフッ素を含む化合物を含む。

12. 請求項10に記載の非水電解質二次電池において、前記化合物が LiPF_6 である。

13. 請求項11に記載の非水電解質二次電池において、前記化合物が LiPF_6 である。